

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-062082

(43)Date of publication of application : 07.03.1995

(51)Int.Cl.

C08G 65/18

C08G 65/18

(21)Application number : 05-214834

(71)Applicant : RENSSELAER POLYTECHNIC INST

(22)Date of filing : 09.08.1993

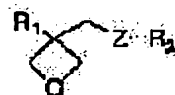
(72)Inventor : SASAKI HIROSHI
KIMURA TSUGIO

(54) ACTIVE-ENERGY-RAY-CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an active-energy-ray-curable compsn. which comprises an oxetane-ring-contg. compd., an oxirane-ring-contg. compd., and a polymn. initiator, is excellent in adhesiveness and resistances to heat and chemicals, has a quick curability though having a low viscosity, and is useful for coatings, etc.

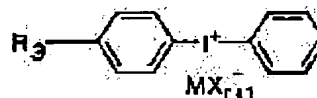
CONSTITUTION: This compsn. comprises an oxetane-ring-contg. compd. (A) [pref. a compd. of formula I (wherein R₁ is ethyl; R₂ is butyl or benzyl; and Z is O), or the like], an oxirane-ring-contg. compd. of formula II (B) (pref. bisphenol A polyglycidyl ether or the like), and a compd. (C) which initiates cationic polymn. on exposure to an active energy ray [pref. a compd. of formula III (wherein R₃ is H, 1-18C alkyl or the like; M is antimony; X is F; and n is 6), etc.]. Pref., the compsn. comprises 10-40 pts. ingredient A, 90-60 pts. ingredient B (the sum A and B being 100 pts.), and 0.1-10 pts. ingredient C.



I



II



III

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3014251

[Date of registration]

17.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-62082

(43) 公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/18	NQL			
	NQE			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平5-214834	(71) 出願人	593047909 レンセラー ポリテクニク インスティテュート Rensselaer Polytechnic Institute アメリカ合衆国、12180 ニューヨーク、 トロイ、エイズトリート 110
(22) 出願日	平成5年(1993)8月9日	(72) 発明者	佐々木 裕 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜 合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内
		(72) 発明者	木村 次雄 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜 合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 三宅 正夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型組成物

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、低粘度であっても紫外線又は電子線等の活性エネルギー線照射により速硬化し、かつ基材との密着性に優れるため、保護、装飾及び絶縁用コーティング、注封化合物、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、ワイヤー絶縁材料、織物コーティング、ラミネート、含浸テープ及び印刷プレート等の種々の用途に使用することができる活性エネルギー線硬化型組成物を提供する。

【構成】 1) 分子中に1個のオキセタン環を有する化合物、2) 分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物、3) 活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物、からなる活性エネルギー線硬化型組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) 分子中に1個のオキセタン環を有する化合物

2) 分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物

3) 活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物

からなる活性エネルギー線硬化型組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線又は電子線等の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化し、かつ基材との密着性に優れた硬化物を与える活性エネルギー線硬化型組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】活性エネルギー線硬化技術は、その速い硬化速度、一般に無溶剤であることによる良好な作業性、極めて低いエネルギー必要量等の種々の特性から、木材のコーティング、金属塗装及び印刷等の種々の産業において、極めて重要になっている。この分野における初期の開発においては、多官能性アクリレート及び不飽和ポリエステル等の活性エネルギー線開始ラジカル重合に研究が集中しており、今日でも、これらの材料は依然として大量に使用されている。現在においても、これらの研究の大部分は活性エネルギー線開始ラジカル重合に向けられているが、光開始イオン重合も多く応用分野でかなり有望であることも十分に認められている。特に光開始カチオン重合は、多種多様なモノマーの重合によって様々な化学的および物理的特性を実現させる可能性に富むため、魅力あるものである。更に、光開始カチオン重合は、酸素によって重合が阻害されないため、不活性雰囲気下で実施する必要がなく、空気中で速やか且つ完全な重合を行うことができるという利点を有する。今日まで、光開始カチオン重合技術は、3員環環状エーテルであるオキシラン環を有するエポキシ樹脂及びビニルエーテル化合物という2種類のモノマーの光重合の開発に集中していた。特に、エポキシ樹脂の光重合では、耐熱性が高く、接着性に優れ、耐薬品性が良好なコーティングが得られることが知られている。しかしながら、従来の光硬化性エポキシ樹脂には、光硬化速度が十分なものではなく、さらに粘度の高いものが多い。反応性希釈剤として、単官能エポキシ化合物を配合することにより粘度低下させる方法も試みられているが、粘度を実用的な粘度、即ち5000cps以下にしようとする、硬化速度がより一層低下するという問題を有するものであった。このため、従来の光硬化型エポキシ樹脂は、速やかな光硬化が必要な紙及びプラスチックコーティングのような用途には使用することが出来なかった。従って、エポキシ樹脂の特性を生かしながら、実用的な粘度を有し、且つ硬化速度を維持する活性エネルギー線硬化型組成物が熱望されてきていた。近年、重合性官能基に、

員環環状エーテルであるオキセタン環を有する多官能オキセタンモノマーは、対応する多官能エポキシドと同等、あるいは、それ以上の光硬化性を有することが報告されており（ジャーナル オブ マクロモレキュラーサイエンス、A29巻、10号、915頁、1992年、同A30巻、2&3号、173頁、1993年、同A30巻、2&3号、189頁、1993年）、多官能オキセタンモノマーを主成分とする光硬化型組成物が速硬化性を有するものとして提案されている（特願平5-49907号）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題点を解決する、良好な耐熱性、接着性および耐薬品性を有し、かつ短時間の光照射により重合する、低粘度でも速硬化性を有する活性エネルギー線硬化型組成物を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、こうした現状に鑑み鋭意検討した結果、分子中に1個のオキセタン環を有する化合物、分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物が、良好な諸特性を維持する上、速い硬化性を有することを見出し本発明を完成した。即ち、本発明は、

1) 分子中に1個のオキセタン環を有する化合物
2) 分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物
3) 活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物

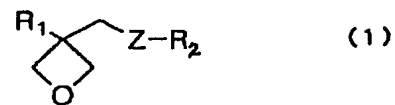
からなる活性エネルギー線硬化型組成物に関するものである。本発明の組成物は、従来のエポキシ樹脂を用いた活性エネルギー線硬化型組成物が有していた、耐熱性が高く、接着性に優れ、耐薬品性が良好なコーティングが得られるという特性を維持しつつ、低粘度においても速硬化を有していることを特長とするものである。以下に本発明を詳細に説明する。

【0005】○分子中に1個のオキセタン環を有する化合物

本発明において、分子中に1個のオキセタン環を有する化合物（以下化合物Aという）としては、分子中に1個のオキセタン環を有する化合物であれば種々のものを使用でき、好ましい化合物としては、下記式（1）で表わされる化合物を挙げることができる。

【0006】

【化1】



【0007】ここで、式（1）において、Zは酸素又は硫黄である。R₁は水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数1～6

個のアルキル基、炭素数 1~6 個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基又はチエニル基である。R₂ は、メチル基、エチル基、プロピル基或いはブチル基等の炭素数 1~6 個のアルキル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基或いは 3-ブテニル基等の炭素数 1~6 個のアルケニル基、フェニル基、ベンジル基、フルオロベンジル基、メトキシベンジル基或いはフェノキシエチル基等のアリール基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基或いはペンチルカルボニル基等の炭素数 1~6 個のアルキルカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルカルボニル基或いはブチルカルボニル基等の炭素数 1~6 個のアルコキシカルボニル基、エトキシカルバモイル基、プロピルカルバモイル基或いはブチルペンチルカルバモイル基等の炭素数 1~6 個のアルコキシカルバモイル基等が挙げられる。

【0008】本発明では、上記式(1)において、R₁ が低級アルキル基のものが好ましく、エチル基のものがより好ましい。又、R₂ は、好ましくはブチル基、ベン

【0009】本発明では、上記化合物Aの2種類以上を併用することができる。

【0010】○分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物

本発明で用いる分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物(以下化合物Bという)は、分子中に1個以上のオキシラン環

【0011】

【化2】



【0012】を有する化合物であり、通常、エポキシ樹脂として用いられているものであれば、モノマー、オリゴマー又はポリマーいずれも使用可能である。化合物Bの具体例としては、従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。尚、以下エポキシ樹脂とは、モノマー、オリゴマー又はポリマーを意味する。芳香族エポキシ樹脂として好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール或いはそのアルキレンオキシサイド付加体とエピクロヒドリンとの反応によって製造されるジ又はポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールA或いはそのアルキレンオキシサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールA或いはそのアルキレンオキシサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル、並びにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキシサイドとしては、エチレンオキシサイド又はプロピレンオキシサイド等が挙げられる。脂

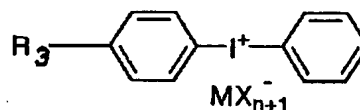
環族エポキシ樹脂としては、少なくとも1個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによつて得られる、シクロヘキセンオキシサイド又はシクロペンテンオキシサイド含有化合物が好ましく、具体例としては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート等が挙げられる。脂肪族エポキシ樹脂の好ましいものとしては、脂肪族多価アルコール或いはそのアルキレンオキシサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル又は1, 6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリン或いはそのアルキレンオキシサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール或いはそのアルキレンオキシサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール或いはそのアルキレンオキシサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキシサイドとしては、エチレンオキシサイド又はプロピレンオキシサイド等が挙げられる。さらに、これらの化合物の他に、分子内に1個のオキシラン環を有するモノマーである脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール又はこれらのアルキレンオキシサイド付加体のモノグリシジルエーテル等も用いることができる。本発明では、上記化合物Bの2種類以上を併用することができる。

【0013】○活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物

活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物(以下化合物Cという)としては、従来公知の多種多様なカチオン性光重合開始剤を用いることができる。これらの開始剤のうちで好ましいものとしては、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が挙げられる。典型的な光重合開始剤を下に示す。

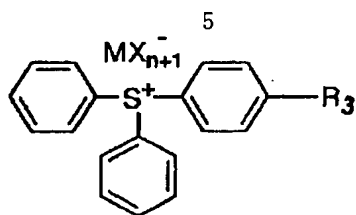
【0014】

【化3】



【0015】

【化4】



【0016】(式中、R₃は水素、炭素数1～18の様々な長さのアルキル基又は炭素数1～18のアルコキシ基であり、Mは金属好ましくはアンチモンであり、Xはハロゲン好ましくはフッ素であり、nは金属の価数であり、例えばアンチモンの場合は6である)

【0017】○その他の成分

本発明の組成物には、上記必須成分の他、無機充填剤、染料、顔料、粘度調節剤、処理剤および紫外線遮断剤のような不活性成分を配合することができる。

【0018】又、可視光により本発明の組成物を硬化させる場合、或いは紫外線により硬化させる場合に硬化性をより一層改良する目的で、化合物Cに加えて、光増感剤を配合することもできる。本発明において用いることができる典型的な増感剤は、クリベロがアドバンストインポリマーサイエンス(Adv. in Plymer Sci., 62, 1 (1984))で開示している化合物を用いることが可能である。例としては、ピレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン及びペンゾフラビン等がある。

【0019】○製造方法

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物の製造方法としては、上記化合物A、B及びCを常法に従い混合すればよい。ここで、化合物Aは、組成物中の化合物Aと化合物Bの合計量100重量部に対して5～50重量部配合することが好ましく、より好ましくは10～40重量部である。化合物Aの配合量が5重量部に満たない場合は、組成物を十分に低粘度化することができず、又50重量部を越える場合には速硬化性を維持できなくなる場合がある。又、化合物Cは、化合物Aと化合物Bの合計量100重量部に対して、0.01～20部配合することが好ましく、より好ましくは0.1～10重量部である。化合物Cの配合量が0.01重量部に満たない場合は、組成物を十分に硬化させることができず、又20部を越える場合には、光透過性が不良になり、均一な硬化ができなくなる場合がある。化合物Aと化合物Bの配合比は、実際上は上記範囲内において、要求される組成物の粘度、硬化物の硬度等を配慮して決定すればよい。

【0020】○使用方法

本発明の速硬化性の組成物は、紫外線、X線又は電子線等の活性エネルギー線を照射することにより、容易に硬化する。紫外線を照射する場合には、様々な光源を使用することができ、例えば水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステンハロゲン複写ランプおよび周囲の日光からの照射

光により硬化させることができる。紫外線を照射する場合には、基材に対する照射強度は、少なくとも0.01ワット平方センチであって、1～20秒以内に組成物の硬化を行い、硬化を例えば紙または金属コーティングラインで連続的に行うことができるようにすることが好ましい。電子線により硬化させる場合には、通常300eV以下のエネルギーの電子線で硬化させるが、1Mrad～5Mradの照射量で瞬時に硬化させることも可能である。

【0021】本発明の組成物は、金属、ゴム、プラスチック、成形部品、フィルム、紙、木、ガラス布、コンクリートおよびセラミック等の基材に適用することができる。

【0022】本発明の組成物の用途としては、例えば、保護、装飾および絶縁用コーティング、注封化合物、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、ワイヤー絶縁材料、織物コーティング、ラミネート、含浸テープおよび印刷プレート等が挙げられる。

【0023】

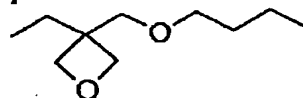
【実施例】以下に、実施例および比較例をあげて、本発明をより具体的に説明する。なお、実施例および比較例の中の部は特に断わりの無い限り重量部である。

【0024】実施例1

化合物Aとして下記化合物(2)10部、化合物BとしてビスフェノールAジグリシジルエーテル90部を混合した組成物に、化合物CとしてアデカオプトマーSP-170(旭電化(株)社製品、有効成分50%)を5部添加、混合して、活性エネルギー線硬化型組成物を調製した。

【0025】

【化5】



(2)

【0026】得られた組成物を、鋼板に約20ミクロンになるように塗布した後、80w/cmの高圧水銀灯を設置したコンベアタイプの紫外線照射装置(ランプ高さ=10cm、コンベアスピード=10m/min、照射強度: 310mW/cm²、76mJ/cm²)を用いて、表面から粘りがなくなるまでのパス数を測定した。

(10m/minを1パスとする)得られた硬化物について、クロスカット後テープ剥離して密着性を評価した。粘度測定はB型粘度計を用いて、25℃で測定した。

【0027】実施例2～6

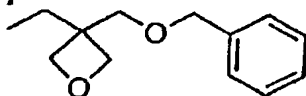
化合物Aとして化合物(2)又は下記化合物(3)を、化合物BとしてビスフェノールAジグリシジルエーテルを表1に示した組成比で使用し、実施例1と同様にして組成物を調製した。得られた組成物について実施例1と同様に評価を行った。その結果を表1に示す。

【0028】

* 【0029】

【化6】

【表1】



(3)

*

実施例	化合物A〔部〕	化合物B〔部〕	硬化性 ¹⁾	粘度 ²⁾	密着性
1	化合物(2) 〔10〕	ビスフェノールA〔90〕 ジグリシジルエーテル	3	1500	○
2	同上〔20〕	同上〔80〕	4	130	○
3	同上〔30〕	同上〔70〕	4	30	○
4	化合物(3) 〔10〕	同上〔90〕	3	3000	○
5	同上〔20〕	同上〔80〕	4	400	○
6	同上〔30〕	同上〔70〕	5	85	○

1) 単位はパス

2) 単位はcps

【0030】比較例1~3

表2に示す様に化合物Bを使用した以外は、実施例1と同様に評価を行った。その結果を表2に示す。

【0031】

【表2】

比較例	化合物 B (部)		硬化性 ¹⁾	粘度 ²⁾	密着性
1	ビスフェノール A (100)	0	3	14000	○
	ジグリシジルエーテル				
2	同上 (90)	フェニルグリシジ (10)	4	2200	○
		ルエーテル			
3	同上 (80)	同上 (20)	6	260	○
4	同上 (70)	同上 (30)	9	55	○

1) 単位はパス

2) 単位は cps

【0032】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、低粘度であっても紫外線又は電子線等の活性エネルギー線照射により速硬化し、かつ基材との密着性に優れるため、保護、装飾及び絶縁用コーティング、注封化合

物、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、ワイヤー絶縁材料、織物コーティング、ラミネート、含浸テープ及び印刷プレート等の種々の用途に使用することができ、産業界に与える影響は大である。